

⑤ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 2121325 C2

④ Int. Cl. 8:  
C07C 121/24

⑭ Alterszeichen:  
⑮ Anmeldetag:  
⑯ Offenlegungstag:  
⑰ Veröffentlichungstag:

P 21 21 325-2  
22. 4. 71  
9. 11. 72  
11. 11. 72



Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑱ Patentinhaber:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑲ Zusatz in: P 22 17 404.9

⑳ Erfinder:  
Doeker, Martin, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Hoffmann,  
Kerwig, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Merkel, Karl, Dr., 6700  
Ludwigshafen, DE

㉑ Entgegenhaltungen:  
DE-PS 0 23 601  
DE-PS 0 01 823  
DE 0 20 650  
FR 14 26 274  
J. Am. Chem. Soc., Bd. 79, 1957, Seiten 3237 bis 3239;

㉒ Verfahren zur Herstellung von Methoxypropionitril

## Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Methoxypropionitril durch Umsetzung von Acrylnitril und Methanol in Gegenwart einer quartären Ammoniumbase als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator die durch Einwirkung von Äthylenoxid auf Triäthanolamin unter üblichen technischen Reaktionsbedingungen erhaltenen Tetraäthylhydroxyäthylammoniumhydroxid enthaltenden Gemische oder solche verwendet, die durch technische Umsetzung von Ammoniak mit Äthylenoxid bei 50–150°C in Abwesenheit von Katalysatoren, gegebenenfalls nach Destillation des Umsetzungsproduktes, erhalten worden sind.

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Methoxypropionitril gemäß vorstehendem Anspruch.

Die Anlagerung von alkoholischen Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen an Acrylnitril unter der Einwirkung von starken Alkalien ist als Cyanäthylisierungsreaktion bekannt und liefert Cyanäthyläther der betreffenden Alkohole.

Ein wichtiger Cyanäthyläther ist das Methoxypropionitril, das durch Reduktion mit Wasserstoff in Methoxypropylamin umgewandelt werden kann; Methoxypropylamin findet technische Verwendung als Komponente zur Herstellung von Herbiziden, Säureamiden und ionogenen Emulgatoren und direkt als Korrosionsinhibitor.

Speziell die Anlagerung von Methanol an Acrylnitril, die z. B. aus den US-Patentschriften 29 71 855 und 30 71 611 bekannt ist, wird allgemein in Gegenwart von Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, gegebenenfalls auch in Gegenwart von Natriummethylat, ausgeführt. Dieses Verfahren ist zwar im Laboratorium in befriedigender Weise durchführbar, da das nach der Umsetzung durch Neutralization mit einer Säure nunmehr als schwer lösliches Salz vorliegende Natrium- oder Kaliumhydroxid abfiltriert werden kann.

Die Bildung größerer Salzmenge ist jedoch für die Ausführung im technischen Verfahrenmaßstab ein Nachteil. Die gebildeten Salze stellen lästige Nebenprodukte dar und neigen auch dazu, im Verfahrensablauf Schwierigkeiten zu bereiten. Schließlich ist die Ausbeute an Methoxypropionitril nicht befriedigend.

Wenn man es unterläßt, den basischen Katalysator zu neutralisieren und statt dessen in seiner Gegenwart die Hydrierung des Nitrils zu Amin vornimmt, so werden erhebliche Ausbeuteverluste beobachtet.

Es ist auch schon beschrieben worden, die Anlagerung von Acrylnitril an Alkohole in Gegenwart von quartären Ammoniumbasen vorzunehmen. Insbesondere ist das unter dem Handelsnamen »Triton B« bekannte Trimethylbenzylammoniumhydroxid schon als Katalysator verwendet worden, vgl. US-Patentschrift 23 26 721. Die Verwendung eines derartigen Katalysators im technischen Maßstab scheitert jedoch aus wirtschaftlichen Gründen an, da er nicht die vorteilhaften Ausbeuten wie das erfindungsgemäße Verfahren liefert.

Gegen die Verwendung des bei vorliegendem Verfahren eingesetzten Katalysators für die Cyanäthylisierung von Methanol bestand ein erhebliches Vorurteil, da es bekannt ist (vgl. Brunson in Org. Reactions 5, 79 bis

135 (1949), insbesondere Seite 93 oben), daß die Einwirkung von Acrylnitril in Gegenwart von Basen auf Triäthanolamin zu entsprechenden cyanäthylierten Produkten führt.

Überraschenderweise scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein, wenn als Alkohol Methylalkohol in ausreichender Konzentration vorhanden ist, da offenbar die Reaktion von Methylalkohol mit Acrylnitril nach dem beanspruchten Verfahren außerordentlich schnell verläuft.

Nach Ullmanns Enc. d. techn. Chemie, 3. Aufl., Band 3, 1953, S. 101 entsteht bei der Einwirkung von Äthylenoxid auf Triäthanolamin unter den üblichen technischen Reaktionsbedingungen in einer gewissen Menge Tetraäthanolammoniumhydroxid (= Tetrakis-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-ammoniumhydroxid). Es wird angenommen, daß die erfindungsgemäße Wirkung von Umsetzungsprodukten des Triäthanolamins mit Äthylenoxid auf der Anwesenheit dieser quartären Base beruht.

Ein als Katalysator erfindungsgemäß verwendbares Reaktionsgemisch, das die quartäre Ammoniumbase in einer Menge von 0,5 bis 50% enthält, wird beispielsweise erhalten, wenn man Äthylenoxid und  $\text{NH}_3$  ohne Katalysatoren bei 50 bis 150°C in einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren miteinander zur Reaktion bringt. Die Umsetzung läuft dabei unter dem Eigendruck der Ausgangskomponenten ab. Das rohe Umsetzungsgemisch wird dann ohne weitere Reinigung oder Destillation direkt als Katalysator verwendet. Nach Ullmann loc. cit. wird bei dieser Umsetzung intermediär Triäthanolamin gebildet, das mit Äthylenoxid weiterreagiert.

Es wurde jedenfalls gefunden, daß auch das Gemisch der verschiedenen Äthanolamine, das bei der technischen Umsetzung von Ammoniak mit Äthylenoxid gebildet wird, und insbesondere der bei der Destillation der verschiedenen Alkanolaminbasen verbleibende Rückstand eine außerordentlich hohe und sehr spezifische katalytische Wirkung auf die Umsetzung von Acrylnitril mit Methylalkohol ausübt.

Es ist auch insofern der Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht vorhersehbar gewesen, als nach J. Am. Chem. Soc. 70, 3667/68 (1948) bei der Umsetzung ungesättigter Verbindungen mit Merkaptanen der »Triton-B«-Katalysator dem Tetraäthylhydroxyäthylammoniumhydroxid überlegen ist.

Im einzelnen ist zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens das Folgende zu sagen: Hinsichtlich der Molverhältnisse, Temperaturen und sonstigen Reaktionsbedingungen ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht vom Stande der Technik unterschieden. So setzt man zweckmäßig Acrylnitril und Methanol in einem Molverhältnis von 1:0,8 bis 1:1,3 bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 20 bis 200°C, vorzugsweise 40 bis 70°C, absatzweise oder kontinuierlich in Gegenwart des Katalysators gemäß Anspruch miteinander um. Man kann ohne Lösungsmittel arbeiten oder als Lösungsmittel z. B. Tetrahydrofuran, Benzol oder Dioxan verwenden.

Man kann dabei z. B. so vorgehen, daß Methanol in einem geeigneten Reaktionsgefäß, das z. B. ein Rührkessel sein kann, vorgelegt wird, und im Verlaufe einiger Stunden die vorgeschene Menge Acrylnitril nach und nach zugesetzt wird. Die katalytisch wirksame Verbindung wird dabei z. B. in einer Menge von 0,05 bis 15, zweckmäßig 0,2 bis 0,8%, berechnet als Tetrakis-hydroxyäthyl-ammoniumhydroxid verwendet.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalte-

ne Methoxypropionitril kann ohne weiteres oder gegebenenfalls auch nach einem Reinigungsschritt, z. B. nach einer Destillation, weiterverarbeitet werden. Zum Beispiel läßt sich durch Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Kobalt bei einer Temperatur von 20 bis 300°C, insbesondere 50 bis 100°C, und bei einem Druck zwischen Normaldruck und 500 atü, zweckmäßig 100 bis 250 atü, Methoxypropionitril für sich oder in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diäthyläther, Benzol oder Toluol, zu Methoxypropylamin hydrieren.

#### Beispiel

- a) Zur Herstellung eines geeigneten Katalysators wurde ein aus Äthylenoxid und Ammoniak hergestelltes technisches Triäthanolamin unter üblichen technischen Reaktionsbedingungen (s. Ullmann loc. cit.) mit Wasser und Äthylenoxid versetzt, wobei das Molverhältnis von Triäthanolamin zu Äthylenoxid im Reaktionsprodukt 1:1 betrug.
- b) In einem 5000 kg fassenden Rührbehälter aus Edelstahl werden nur 1665 kg Methylalkohol, 17 kg des vorstehend beschriebenen Umsetzungsproduktes sowie 3 Teile Hydrochinon als Stabilisator vorgelegt. Innerhalb von 3 Stunden läßt man unter gutem Rühren 2730 kg Acrylnitril zulaufen, wobei durch geeignete Kühlungsmaßnahmen die Reaktionstemperatur auf 50 bis 55°C gehalten wird. Nach beendetem Zulauf schließt man eine Nachreaktionsperiode von etwa 1/2 bis 1 Stunde an. Es werden 4415 kg Methoxypropionitril als leicht gelbliche homogene Flüssigkeit erhalten, die ohne weitere Reinigungsmaßnahmen für andere Reaktionen verwendet werden kann.

#### Vergleichsversuch I

In der in Beispiel 1b beschriebenen Weise werden 1665 kg Methylalkohol in Gegenwart von 34 kg wässriger, 50%iger Natronlauge und 3 kg Hydrochinon mit 2730 kg Acrylnitril umgesetzt. Nun werden vorsichtig nach und nach 20 kg konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und das in fester Form angefallene Natriumsulfat abfiltriert. Die Filter müssen dabei mehrmals gereinigt werden.

Aus dem Filtrat gewinnt man 4370 kg rohes Methoxypropionitril als braune homogene Flüssigkeit.

#### Vergleichsversuch II

- 5 Man verfährt wie in Beispiel 1b) beschrieben, verwendet jedoch als Katalysat r 17 Teile des unter dem Handelsnamen »Triton B« bekannten Trimethylbenzylammoniumhydroxids. Man erhält 4410 Teile rohes Methoxypropionitril in Form einer dunkelbraunen homogenen Flüssigkeit.

#### Hydrierung von rohem Methoxypropionitril zu Methoxypropylamin

- 15 Da sich Methoxypropionitril wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht z. B. durch Destillation reinigen läßt, ist es zur Beurteilung der Umsetzung von Methanol und Acrylnitril erforderlich, das entstandene Methoxypropionitril in roher Form in eine stabile Verbindung zu überführen, an der die tatsächlich erhaltene Ausbeute bestimmt werden kann. Da ohnehin vorgesehen ist, Methoxypropionitril zur Herstellung von Methoxypropylamin zu verwenden, ist die Hydrierung zu Methoxypropylamin eine geeignete Methode, den Verfahrenserfolg der vorhergehenden Stufe zu überprüfen.

25 Es wurden deshalb in einem Autoklaven aus nichtrostendem Stahl die in den vorhergehenden Versuchen erhaltenen Gesamtmengen an Reaktionsprodukt jeweils für sich einer Hydrierung unterworfen.

Als Hydrierungskatalysator werden auf jeweils etwa 30 4400 Teile rohes Methoxypropionitril 25 Teile Raney-Kobalt, das mit 1,5% Chrom aktiviert ist, verwendet. Die Reaktion wird in Gegenwart von jeweils 8800 Teilen Ammoniak ausgeführt.

Die Hydrierung wird bei ansteigender Temperatur im 35 Bereich von 50 bis 100°C und bei einem allmählich ansteigenden Wasserstoffdruck von etwa 98 bis 245 bar durchgeführt. Sie ist nach etwa 4 Stunden beendet.

Das flüssige Reaktionsgemisch wird über ein feines Sieb aus dem Autoklaven entspannt und Ammoniak in 40 einer Kolonne abgetrieben. Das Ammoniak steht für die nächste Hydrierung wieder zur Verfügung. Die Hydrierung der aus den vorhergehenden Beispielen bzw. Vergleichsversuchen erhaltenen Methoxypropionitrilmengen hat das in der folgenden Tabelle 45 dargestellte Ergebnis:

Tabelle

	Ausbeute Nitril roh	Amin roh	Amin rein	%	Aminzahl (Soll 628)
Beispiel	4415	4645	4420	96	629
Vergl. Vers. I	4370	4579	3990	87	639
Vergl. Vers. II	4411	4614	3791	83	636